

N° D'ORDRE :

666.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. L. MICHEL.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES TUNGSTATES, MOLYBDATES, SÉLÉNATES,
TELLURATES CRISTALLISÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *1er Août* 1889, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN,

HAUTEFEUILLE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

N° D'ORDRE :

666.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. L. MICHEL.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES TUNGSTATES, MOLYBDATES, SÉLÉNIATES,
TELLURATES CRISTALLISÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *1^{er} Août* 1889, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président*.

LIPPMANN,
HAUTEFEUILLE, } *Examineurs*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEURS HONORAIRES {	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
PROFESSEURS	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
PROFESSEURS ADJOINTS	WOLF.....	Physique céleste.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR P. HAUTEFEUILLE,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse affection.

L. MICHEL.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554031_0004

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR QUELQUES

TUNGSTATES, MOLYBDATES,

SÉLÉNIATES, TELLURATES CRISTALLISÉS.

INTRODUCTION.

Les substances cristallisées qui font l'objet de ce Mémoire ont été préparées par la voie sèche à l'aide de la méthode dite de fusion, avec un dissolvant.

Cette méthode a été appliquée tout d'abord à la cristallisation des tungstates monobasiques ; la plupart de ces composés étaient déjà connus, mais l'étude de leurs propriétés cristallographiques et optiques présentait plusieurs lacunes qui ont été en partie comblées.

On a préparé ensuite un certain nombre de molybdates. Enfin, guidé par ces premiers résultats, on a obtenu également à l'état cristallisé plusieurs séléniates et quelques tellurates.

CHAPITRE I.

TUNGSTATES.

Historique.

Le nombre des Mémoires publiés sur l'acide tungstique et ses composés salins est trop considérable pour qu'on puisse résumer en quelques lignes l'état de nos connaissances sur ce sujet; je ne ferai que citer les remarquables travaux de Margueritte, de Marignac et de Scheibler sur les tungstates hydratés et sur quelques tungstates anhydres.

Les tungstates monobasiques anhydres, étudiés dans la première Partie de ce travail, ont donné lieu également à de nombreuses recherches.

Manross a le premier appliqué la voie sèche à la reproduction de la chaux tungstatée et du tungstate de plomb. Pour cela, il fondait au rouge vif un mélange de tungstate neutre alcalin et de chlorure métallique anhydre.

Peu de temps après, Geuther et Forsberg ont préparé les tungstates de magnésie, de manganèse, de zinc, de cadmium, de fer et le wolfram, en chauffant dans un creuset de porcelaine, au fourneau à vent, un mélange de tungstate alcalin et de chlorure métallique avec une certaine quantité de sel marin.

Ensuite, Schultze a appliqué le procédé de Geuther et Forsberg à la préparation des tungstates de strontiane, de cobalt et de nickel.

Enfin Debray a reproduit la schéelite en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de tungstate de chaux amorphe et de chaux porté au rouge vif. Ce savant a également obtenu un tungstate de fer isomorphe avec le wolfram en chauffant au rouge vif un mélange d'anhydride tungstique et d'oxyde de fer.

J'ai repris, il y a quelques années déjà, la préparation des tungstates monobasiques anhydres, et, avec quelques modifications de détail apportées au procédé de Geuther et Forsberg, je suis parvenu à préparer à l'état cristallisé, non seulement tous les tungstates connus jusqu'ici, mais encore plusieurs autres tungstates simples et une série de tungstates doubles.

Ce procédé ne m'ayant pas donné des résultats très satisfaisants dans quelques cas particuliers, et notamment dans la préparation des tungstates de zinc, de cadmium, de cuivre et de plomb, j'ai dû employer pour faire cristalliser ces derniers composés un procédé nouveau dont je parlerai plus loin.

Préparation.

Avant de donner la description des modes de préparation employés dans la première Partie de ce travail, je crois utile de mentionner les résultats que j'ai obtenus par les procédés de Manross et de Geuther et Forsberg.

Le procédé de Manross consiste, ainsi que je l'ai dit plus haut, à fondre au rouge vif un mélange de tungstate neutre alcalin et de chlorure métallique. En opérant dans ces conditions et même en chauffant à toutes les températures comprises entre le rouge vif et le rouge blanc, je n'ai obtenu que des cristaux microscopiques.

Geuther et Forsberg ont montré qu'en ajoutant une certaine quantité de sel marin au mélange précédent, on arrivait à produire des cristaux assez volumineux. La composition du mélange employé dans la plupart des cas par ces savants était la suivante :

	Parties.
Tungstate neutre de soude.....	1
Chlorure métallique.....	2
Sel marin.....	2

En partant de ce dernier mélange, on obtient, en effet,

les tungstates de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et le wolfram en cristaux volumineux ; mais ces cristaux sont généralement creux et offrent des faces peu réfléchissantes. Dans la préparation des tungstates alcalino-terreux, ce ne sont plus des cristaux que l'on obtient, mais des squelettes de cristaux. En augmentant la quantité de sel marin, on arrive à produire de grandes lames très friables ayant jusqu'à 0^m,03 de longueur ; au contraire, en diminuant en même temps la quantité de sel marin et de chlorure métallique, on obtient des cristaux relativement plus petits, mais beaucoup plus nets et surtout plus compacts.

On voit par là :

1° Que l'addition d'une petite quantité de sel marin au mélange employé par Manross favorise d'une façon notable le développement des cristaux ;

2° Qu'une forte proportion de sel marin semble nuire à la formation de facettes nettes et réfléchissantes.

Procédé de Geuther et Forsberg modifié. — Les nombreux essais que j'ai faits en vue de déterminer approximativement les quantités de chlorure métallique et de sel marin, qui donnent les meilleurs résultats, m'ont conduit à employer, pour la préparation de ces corps, les mélanges suivants :

1° Préparation des tungstates alcalino-terreux et terreux :

	Parties.
Tungstate de soude.....	2
Chlorure métallique.....	1
Sel marin.....	1

2° Préparation des tungstates métalliques :

	Parties.
Tungstate de soude.....	1
Chlorure métallique.....	1
Sel marin.....	1

L'opération se fait de la manière suivante :

Les substances, préalablement desséchées, sont finement pulvérisées et intimement mélangées. Le mélange est introduit dans un creuset de porcelaine; ce creuset, bien luté, est placé dans un creuset de terre et l'intervalle est comblé avec de la magnésie calcinée. On porte le tout au rouge vif et on maintient cette température pendant trois heures environ, puis on laisse refroidir aussi lentement que possible. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau bouillante, qui abandonne la matière cristallisée.

Observations. — Pour obtenir des cristaux mesurables, il faut opérer sur 15^g au moins de tungstate de soude. Dans la préparation des tungstates de magnésie, de fer, de manganèse et du wolfram, il est nécessaire de ne soumettre à la fusion que des substances anhydres; sans cela, les cristaux de ces composés sont recouverts d'oxydes cristallisés provenant de la décomposition des chlorures métalliques par la vapeur d'eau.

Procédé basé sur l'emploi des sulfates. — Le procédé de cristallisation de Geuther et Forsberg ne m'a pas permis de préparer les tungstates de zinc, de cadmium et de cuivre en cristaux bien définis. Dans toutes les expériences que j'ai faites à ce sujet, j'ai toujours obtenu des produits peu homogènes et assez mal formés. En répétant ces expériences dans des circonstances variées et à des températures différentes, je n'ai pas obtenu de meilleurs résultats.

Après de nombreuses recherches, je suis arrivé à préparer ces corps en cristaux très volumineux et nettement terminés en chauffant au rouge sombre le mélange suivant :

	Parties.
Tungstate neutre de soude.....	2
Sulfate métallique.....	1

Ce procédé peut être appliqué très avantageusement à la cristallisation d'autres tungstates.

C'est par un procédé analogue que M. H. Grandeau a obtenu un grand nombre de phosphates parfaitement cristallisés.

Analyse.

Les tungstates monobasiques anhydres sont tous insolubles dans l'eau et dans les acides dilués, sauf les alcalins ; ils sont décomposés par les acides minéraux concentrés et portés à l'ébullition.

La décomposition des tungstates alcalino-terreux, terreux ou métalliques peut être faite au moyen de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique ou du mélange de ces deux acides.

Ce mode de décomposition réussit assez bien avec les tungstates alcalino-terreux et terreux, ainsi qu'avec les tungstates de zinc, de cadmium, de plomb et de cuivre ; mais il présente de grandes difficultés avec les autres tungstates et notamment avec ceux de fer, de cobalt et de nickel. En effet, l'attaque de ces derniers composés par les acides se fait avec une extrême lenteur ; l'acide tungstique se sépare en une masse gélatineuse qui adhère aux parois du vase et qui recouvre la partie non décomposée ; on arrive difficilement à débarrasser la matière de la croûte d'acide tungstique qui la recouvre. De plus, l'attaque étant très lente, on est obligé de renouveler fréquemment l'acide et par conséquent, si la substance a été traitée par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, les vapeurs acides entraînent une proportion assez notable de chlorures métalliques ; dans ce dernier cas, il est préférable de fondre la matière parfaitement porphyrisée avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le tungstate alcalin. On sépare l'acide tungstique de la liqueur alcaline, soit en décomposant cette liqueur par l'acide azotique, soit en précipitant l'acide tungstique par le nitrate mercurieux.

Tungstate de lithine.

Les premières recherches sur le tungstate neutre de lithine sont dues à Anthon ⁽¹⁾. Ce savant a obtenu ce composé en fondant l'acide tungstique avec le carbonate de lithine. Gmelin ⁽²⁾ a préparé le même composé en faisant bouillir de l'acide tungstique avec du carbonate de lithine; la liqueur soumise à l'évaporation abandonne de petits prismes qui, d'après l'auteur, paraissent appartenir au prisme orthorhombique.

En fondant au rouge sombre un mélange en proportions égales de tungstate neutre de soude, de chlorure de lithium et de sel marin, j'ai obtenu un tungstate de lithine correspondant à la formule LiO, TuO_3 . Cette substance étant un peu soluble dans l'eau, je l'ai débarrassée de la gangue en traitant la masse par l'eau chargée de nitrate de potasse qui dissout le chlorure de sodium et laisse intacte la matière cristallisée. Le tungstate de lithine ainsi préparé se présente en cristaux translucides, brillants, allongés suivant la zone $h^1g^1(100)(010)$ et sans terminaisons distinctes; ces cristaux portent les faces $m(110)$ et les modifications $g^1(010)$.

J'ai mesuré dans la zone verticale

$$mm(110)(1\bar{1}0) = 100^\circ 19'.$$

$$mg^1(110)(010) = 129^\circ 51'.$$

Une lame parallèle à $g^1(010)$, examinée en lumière parallèle entre les nicols croisés, s'éteint à 10° environ de l'arête $h^1(100)$. Le plan des axes optiques est situé dans $g^1(010)$. La bissectrice n_g est positive et sensiblement perpendiculaire à $p(001)$.

De l'ensemble de ces déterminations, il résulte que la

⁽¹⁾ *Journal für prakt. Chem.*, t. VIII, p. 399.

⁽²⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVI, p. 49.

forme primitive du tungstate neutre de lithine est un prisme clinorhombique de $100^{\circ} 19'$.

L'analyse a été faite en attaquant la matière finement pulvérisée par l'acide azotique bouillant. On verse dans la dissolution un excès de carbonate de soude qui précipite la lithine à l'état de carbonate neutre; la liqueur alcaline est traitée par l'acide azotique, qui met l'acide tungstique en liberté.

On a trouvé ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	88,17	88,54
Li O	10,76	11,46
	<u>98,93</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de baryte.

Geuther et Forsberg ⁽¹⁾ ont obtenu le tungstate neutre de baryte à l'état cristallisé en fondant au fourneau à vent 2 parties de tungstate de soude, 7 parties de chlorure de baryum et 4 parties de sel marin.

J'ai vainement essayé de produire des cristaux présentant quelque netteté en portant le mélange précédent à toutes les températures comprises entre le rouge vif et le rouge blanc. J'ai obtenu ce composé en cristaux mesurables, en fondant au rouge vif le mélange suivant :

	Parties.
Tungstate neutre de soude	2
Chlorure de baryum	1
Sel marin	1

Les cristaux affectent la forme d'octaèdres quadratiques réunis en chapelets comme les cristaux de silicium; ils sont translucides, incolores ou d'un blanc laiteux; ils

(¹) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 270.

possèdent un clivage net et facile suivant $b^{\frac{1}{2}}(111)$. La dureté est de 4,5. La densité est égale à 6,25.

Les mesures goniométriques m'ont donné :

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}1) = 100^{\circ}14'.$$

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(11\bar{1}) = 129^{\circ}39'.$$

$$a:c = 1:1,4283.$$

Une lame normale à l'axe principal montre en lumière convergente les anneaux colorés et la croix noire. La réfringence est positive.

Pour faire l'analyse, on traite la substance par l'acide chlorhydrique concentré; puis on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique et précipite la baryte à l'état de carbonate. On sépare l'acide tungstique de la liqueur alcaline en la décomposant par l'acide azotique. On obtient ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	60,13	60,42
BaO	39,62	39,58
	99,75	100,00

Tungstate de strontiane.

Le procédé de Geuther et Forsberg a été appliqué en premier lieu par Schultze (1) à la cristallisation du tungstate neutre de strontiane. Le mélange employé par ce savant était composé de 1 partie de tungstate neutre de soude, 2 parties de chlorure de strontium et 2 parties de sel marin.

En fondant au rouge vif un mélange de même composition, j'ai obtenu des cristaux volumineux, mais un peu friables. J'ai préparé des cristaux plus compacts, en em-

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVVI, p. 49.

ployant les proportions que j'ai indiquées pour la préparation du tungstate de baryte. Les cristaux se présentent en octaèdres quadratiques transparents, incolores, doués de l'éclat adamantin, à faces très réfléchissantes; ils sont groupés comme ceux de baryte et possèdent comme ces derniers un clivage facile suivant $b^{\frac{1}{2}}(111)$.

La dureté est comprise entre 4 et 5. La densité est égale à 6,18. Les angles observés sont :

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}1) = 100^{\circ}12'.$$

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(11\bar{1}) = 130^{\circ}41'.$$

$$a:c = 1:1,5341.$$

L'examen de ces cristaux en lumière polarisée convergente montre qu'ils possèdent une grande réfringence avec caractère positif.

J'ai analysé ce composé de la même manière que le précédent.

J'ai trouvé ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	68,94	69,45
StO	29,76	30,55
	98,70	100,00

Tungstate de chaux (schéelite).

Le tungstate de chaux se rencontre dans la nature en cristaux volumineux engagés dans les matières des filons des terrains de cristallisation et principalement dans les dépôts stannifères; on lui donne le nom de *schéelin* calcaire ou plus communément celui de *schéelite*. La schéelite est une substance blanche ou jaunâtre; elle se présente sous la forme d'octaèdres quadratiques. Les cristaux sont généralement des combinaisons de deux octaèdres en position inverse l'un à l'égard de l'autre; les faces

$a^1(101)$ sont dominantes; certains cristaux présentent l'hémiédrie tournante.

La schéelite a été reproduite par différents procédés. Manross ⁽¹⁾ l'a obtenue en premier lieu, en fondant un mélange de tungstate de soude et de chlorure de calcium. Debray ⁽²⁾ a reproduit la schéelite en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de tungstate de chaux précipité et de chaux porté au rouge vif. Cossa ⁽³⁾ a également préparé le tungstate de chaux à l'état cristallisé en fondant le tungstate de chaux amorphe en présence d'un excès de sel marin.

Par la fusion au rouge vif d'un mélange composé de 2 parties de tungstate de soude, 1 partie de chlorure de calcium et 1 partie de sel marin, j'ai obtenu le même composé en cristaux volumineux, transparents, incolores ou d'un blanc laiteux, doués de l'éclat adamantin. La dureté est égale à 4. La densité est de 5,94.

Les cristaux se présentent sous la forme d'octaèdres aigus $b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}\bar{1})$; ils offrent un clivage parallèle à ces faces.

J'ai mesuré

	Tungstate de chaux.	Schéelite.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}\bar{1})\dots\dots$	$100^{\circ} 9'$	$100^{\circ} 4'$
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}1)(11\bar{1})\dots\dots$	$130^{\circ} 45'$	$130^{\circ} 39'$
	$a:c = 1:1,5364,$	$a:c = 1:1,5369.$

Les cristaux examinés en lumière convergente montrent la réfringence positive.

Pour l'analyse, on traite la substance par l'acide azotique bouillant. On verse dans la liqueur de l'oxalate d'ammo-

⁽¹⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 243.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. LV, p. 287; 1862.

⁽³⁾ *Ricerche chim. e micr. su rocce e min. d'Italia*; 1881.

niaque et un excès d'ammoniaque. La chaux est précipitée et l'acide tungstique passe à l'état de tungstate alcalin. On obtient ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	79,85	80,56
Ca O.....	19,52	19,44
	99,37	100,00

J'ai réalisé également la synthèse de la schéelite, en fondant au rouge blanc le wolfram artificiel en présence du chlorure de calcium anhydre; une double décomposition a lieu et les chlorures de fer et de manganèse sont volatilisés. Après traitement par l'eau, on trouve sur les parois du creuset des squelettes de wolfram recouverts de cristaux de schéelite. Les cristaux ainsi obtenus ont la couleur jaunâtre que l'on observe dans la plupart des cristaux naturels; ils portent, comme ces derniers, des facettes parahémiédriques et sont souvent maclés suivant $m(110)$ et $h'(100)$.

En se reportant à la description de la schéelite donnée plus haut, on voit que les cristaux artificiels obtenus par ce procédé ont une grande ressemblance avec les cristaux naturels, et principalement avec ceux provenant de Schlaggenwald. Cette ressemblance est telle, qu'on est amené à se demander si la schéelite qui accompagne le wolfram dans les gîtes stannifères n'aurait pas pris naissance dans des conditions analogues.

Cette hypothèse sur la genèse de la schéelite paraît peu vraisemblable; il est en effet difficile d'admettre que les conditions que je viens de signaler aient pu se trouver réalisées dans la nature; le schéelin calcaire et le schéelin ferrugineux se sont sans doute formés en même temps et non l'un aux dépens de l'autre. Les procédés synthétiques mis en œuvre par Debray peuvent expliquer beaucoup plus facilement la formation de ces minéraux.

Tungstate de magnésie.

En fondant au fourneau à vent, dans un creuset de porcelaine, 1 partie de tungstate de soude, 2 parties de chlorure de magnésium anhydre et 2 parties de sel marin, Geuther et Forsberg ⁽¹⁾ ont obtenu un tungstate neutre de magnésie, qui, d'après les auteurs, se présente sous la forme de petits prismes quadratiques ou octaédriques isomorphes avec la schéelite.

Le tungstate monobasique de magnésie s'obtient facilement en cristaux très volumineux, en chauffant au rouge vif, dans un creuset bien luté, le mélange suivant :

	Parties.
Tungstate neutre de soude.....	1
Chlorure de magnésium.....	1
Sel marin.....	1

Le succès de la préparation est subordonné aux conditions suivantes :

- 1° Le tungstate de soude doit être débarrassé de son eau de constitution ;
- 2° Le chlorure de magnésium et le sel marin doivent être absolument anhydres ;
- 3° On doit opérer la fusion dans un creuset hermétiquement clos.

Faute de prendre ces précautions, on obtient des cristaux mal formés et recouverts de petits octaèdres réguliers de périclase provenant de la décomposition du chlorure de magnésium par la vapeur d'eau.

Les cristaux que j'ai obtenus ont 0^m,015 de longueur ; ils possèdent de nombreuses facettes très réfléchissantes, ils sont hyalins, incolores ou légèrement colorés en jaune par des traces d'oxyde de fer ; ils ressemblent beaucoup

(1) *Loc. cit.*

aux cristaux de quartz provenant du Dauphiné (var. *basoïde* d'Haüy).

Le tungstate de magnésie cristallisé est peu fusible; il est attaqué assez difficilement par les acides. La dureté est de 5. La densité est égale à 5,40.

Les cristaux sont nettement terminés; ils portent les faces $m(110)$ et la base $p(001)$; ils présentent également les modifications $g^1(110)$, $h^1(100)$, $e^1(011)$, $a^2(\bar{1}02)$ et l'hémiclinopyramide antérieure $xx(121)(1\bar{2}1)$ dont les faces sont très développées.

Les mesures effectuées sur ces cristaux conduisent aux résultats suivants :

Prisme clinorhombique de $100^\circ 18'$.

$$b : h :: 1000 : 666,954, \quad D = 767,735, \quad d = 640,816.$$

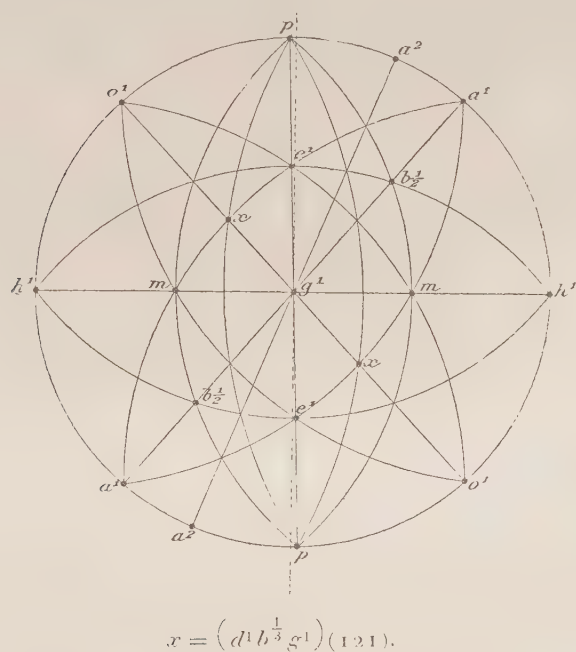
Angle plan de la base.....	$100^\circ 17' 48''$
Angle plan des faces latérales.....	$90^\circ 28' 25''$
Inclinaison de la hauteur sur la base....	$89^\circ 16'$.

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	$100^\circ 23'$	$100^\circ 18'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	$79^\circ 37'$	$79^\circ 42'$
$mg^1(110)(010)$	$129^\circ 51'$	»
$mh^1(110)(100)$	$139^\circ 53'$	$139^\circ 49'$
$e^1g^1(011)(010)$	$131^\circ 7'$	$131^\circ 59'$
$e^1e^1(011)(1\bar{1}1)$	$98^\circ 2'$	»
$pa^2(001)(\bar{1}02)$	$152^\circ 8'$	»
$ph^1(001)(100)$	$90^\circ 41'$	$90^\circ 44'$
$pm(001)(110)$	»	$90^\circ 34'$
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	»	$89^\circ 26'$
$pb^{\frac{1}{2}}(001)(\bar{1}11)$	$125^\circ 39'$	»
$mb^{\frac{1}{2}}(\bar{1}10)(\bar{1}11)$	$143^\circ 47'$	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)(\bar{1}\bar{1}1)$	$117^\circ 33'$	»
$xx(121)(1\bar{2}1)$	$79^\circ 28'$	»
$xg^1(121)(1\bar{2}1)$	$140^\circ 32'$	»
$xh^1(121)(100)$	$117^\circ 39'$	»
$xm(121)(110)$	$147^\circ 26'$	»

Les cristaux de tungstate de magnésie sont allongés suivant l'arête $h^1 g^1 (100)(010)$; ils possèdent un clivage très net suivant $g^1 (010)$. Le plan des axes optiques est situé dans le plan de symétrie.

La bissectrice positive n_g fait avec h^1 un angle de 9° dans l'angle obtus $ph^1(001)(100)$.

Fig. 1.



De l'ensemble des déterminations cristallographiques et optiques qui précèdent, il résulte que le tungstate monobasique de magnésie appartient au système clinorhombique, tout en offrant une forme limite, très voisine du prisme orthorhombique, comme le montre la figure ci-contre. Tous les tungstates clinorhombiques que j'ai obtenus présentent cette forme limite.

On fait l'analyse en traitant la matière parfaitement porphyrisée par l'eau régale chlorhydrique, on évapore à sec, et l'on reprend par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'acide tungstique est séparé par filtration. Dans la liqueur filtrée, on précipite la magnésie par le phosphate de soude.

On trouve ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	84,87	85,30
MgO	14,32	14,70
	99,19	100,00

Tungstate de cérium.

J'ai obtenu le tungstate de protoxyde de cérium CeO, TuO³ ⁽¹⁾ en fondant au rouge vif le mélange suivant :

	Parties.
Tungstate neutre de soude.....	2
Chlorure de cérium.....	1
Sel marin.	1

La masse, reprise par l'eau, laisse déposer des octaèdres quadratiques très brillants d'un rouge clair.

P. Didier ⁽²⁾ a préparé le tungstate de protoxyde de cérium en projetant de l'oxyde céroso-cérique dans du paratungstate de soude fondu. Ce savant a obtenu le même composé en octaèdres quadratiques plus volumineux en fondant le tungstate de cérium amorphe en présence du sel marin.

A la suite de cette Communication, Cossa ⁽³⁾ a annoncé qu'il avait reproduit, en 1880, le même sel par la fusion

⁽¹⁾ FOUQUÉ et MICHEL LÉVY, *Synthèse des minéraux*. Paris; 1882.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 824; 1886.

⁽³⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 824; 1886.

du tungstate céreux seul ou avec du chlorure de potassium agissant comme dissolvant; l'auteur a ajouté que les résultats de ses préparations n'avaient été publiés qu'en 1884.

Le tungstate de protoxyde de cérium est peu fusible; il est soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique chauds et concentrés.

La dureté est de 5 environ. La densité est égale à 6,74.

Les angles observés sont :

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}1) = 100^{\circ}10',$$

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(11\bar{1}) = 130^{\circ}42'.$$

$$a:c = 1:1,5345.$$

Les cristaux présentent une grande réfringence avec caractère positif. L'analyse a été faite en attaquant la matière par l'acide chlorhydrique concentré. Le protoxyde de cérium est précipité à l'état d'oxalate.

On a trouvé ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	67,12	67,34
CeO.....	31,74	32,66
	<u>98,86</u>	<u>100,00</u>

Tungstate d'yttrium.

Le tungstate d'yttrium anhydre n'a pas été signalé jusqu'à présent. J'ai obtenu ce composé à l'état cristallisé, en fondant au rouge vif 2 parties de tungstate de soude avec 1 partie de chlorure d'yttrium et 1 partie de sel marin.

Il se présente sous la forme de petits octaèdres quadratiques brillants, d'un rose clair. Il est insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique l'attaque facilement à l'aide de la chaleur. La densité est égale à 6,23.

Les cristaux sont très réfringents; ils agissent vivement sur la lumière polarisée.

Pour faire l'analyse, on traite la matière par l'acide chlorhydrique chaud et concentré. On verse dans la liqueur de l'oxalate d'ammoniaque et un excès d'ammoniaque qui précipitent l'yttria à l'état d'oxalate insoluble dans les sels ammoniacaux. On obtient ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	74,18	74,36
YO.	24,72	25,64
	<u>98,90</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de manganèse (hübnérite).

Le tungstate de protoxyde de manganèse existe dans la nature : c'est la hübnérite. Ce minéral se présente ordinairement en masses à structure bacillaire ou feuilletée, d'un rouge brun; il a été considéré pendant longtemps comme dérivant d'un prisme orthorhombique; d'après les observations récentes de M. Des Cloizeaux, il doit être rapporté au système du prisme clinorhombique.

La hübnérite a été reproduite pour la première fois par Geuther et Forsberg ⁽¹⁾, en chauffant au rouge vif un mélange composé de 1 partie de tungstate neutre de soude, 2 parties de chlorure de manganèse anhydre et 2 parties de sel marin; on obtient ainsi des cristaux volumineux et brillants d'un rouge grenat, identiques aux produits naturels.

L'étude cristallographique et optique de la hübnérite artificielle est due à Groth et Arzruni ⁽²⁾. Ces savants ont observé sur la plupart des cristaux les faces $m(110)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$ et $a^2(\bar{1}02)$; ils ont constaté, en outre,

(¹) *Loc. cit.*

(²) *Pogg. Ann.*, t. CLII, p. 335; 1875.

que le plan des axes optiques est perpendiculaire à $g^1(010)$ et que la bissectrice située dans le plan $g^1(010)$ fait un angle de $17^\circ 52'$ avec l'arête $h^1 g^1(100)(010)$ dans l'angle aigu $h^1 a^2(100)(\bar{1}02)$. L'angle des axes optiques $2V = 75^\circ$.

J'ai repris les expériences synthétiques de Geuther et Forsberg, et j'ai obtenu le tungstate de protoxyde de manganèse en cristaux de 1 cm , 5 de côté, allongés suivant l'arête $ph^1(001)(100)$; ces cristaux portent, en plus des faces signalées plus haut, les facettes $b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)(\bar{1}\bar{1}1)$ et l'hémiclinopyramide antérieure $xx(121)(1\bar{2}1)$; ils possèdent un clivage très net suivant $g^1(010)$. La densité est de $6,78$.

L'analyse de cette substance a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	76,18	76,82
MnO.....	22,84	23,18
	99,02	100,00

Tungstate de fer.

Le tungstate de protoxyde de fer n'a pas été rencontré jusqu'ici dans la nature; le minéral qui s'en rapproche le plus est la ferbérîte, variété de wolfram contenant 23 pour 100 de protoxyde de fer et 3 pour 100 environ d'oxyde manganeux.

Geuther et Forsberg ⁽¹⁾ ont obtenu ce composé en chauffant au fourneau à vent 1 partie de tungstate neutre de soude avec 2 parties de chlorure ferreux anhydre et 2 parties de sel marin.

Debray ⁽²⁾ a préparé le même composé en cristaux iso-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

morphes avec le wolfram en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange d'anhydride tungstique et d'oxyde de fer porté au rouge blanc. En fondant au rouge vif dans un creuset bien clos un mélange en proportions égales de tungstate de soude, de chlorure de fer anhydre et de sel marin, j'ai obtenu le tungstate de protoxyde de fer en cristaux opaques, noirs et très brillants; ces cristaux sont aplatis suivant $h^1(100)$; ils sont un peu plus petits, mais beaucoup plus nets que ceux de hübnérite et de wolfram obtenus dans les mêmes conditions. Cette substance est assez fusible, elle est peu attaquable par les acides. La poussière est noire, la dureté est de 4,5. La densité est égale à 6,81.

Les mesures goniométriques sont les suivantes :

Prisme clinorhombique de $100^\circ 38'$.

$$b:h :: 1000:664,853, \quad D = 769,514, \quad d = 638,615.$$

Angle plan de la base.....	$100^\circ 37' 45''$
Angle plan des faces latérales.....	$90^\circ 24' 8''$
Inclinaison de la hauteur sur la base....	$89^\circ 22' 18''$

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	$100^\circ 41'$	$100^\circ 38'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	$79^\circ 14'$	$79^\circ 22'$
$mg^1(110)(010)$	$129^\circ 23'$	$129^\circ 41'$
$mh^1(110)(100)$	$139^\circ 19'$	»
$e^1g^1(011)(010)$	$130^\circ 43'$	$130^\circ 49' 30''$
$e^1e^1(011)(0\bar{1}1)$	$98^\circ 21'$	»
$ph^1(001)(100)$	$90^\circ 31'$	$90^\circ 37' 42'$
$pm(001)(110)$	$90^\circ 29'$	»
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	»	$89^\circ 31'$

Les cristaux possèdent un clivage très net suivant $g^1(010)$; ils sont opaques même en plaques très minces.

L'analyse a été faite en fondant la matière avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de

carbonate de soude. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le tungstate alcalin.

On traite la partie insoluble par l'eau régale; on porte à l'ébullition, et l'on précipite le fer par l'ammoniaque. On trouve ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	76,17	76,32
Fe O	23,54	23,68
	99,71	100,00

Tungstate de fer et de manganèse (wolfram).

Le wolfram est une substance noire, très dense, à éclat semi-métallique, facilement fusible au chalumeau, attaquable par l'eau régale. Haüy a rapporté les cristaux de wolfram au système du prisme orthorhombique, et cette opinion a été partagée par plusieurs minéralogistes, Breithaupt, G. Rose, etc. D'autres, tels que Lévy, Dufrénoy, Des Cloizeaux, adoptent pour forme primitive un prisme clinorhombique.

Les cristaux de wolfram sont maclés suivant $h^1(100)$; ils possèdent un clivage parfait parallèle à $g^1(010)$ et un autre clivage assez net, mais plus difficile, suivant $h^1(100)$.

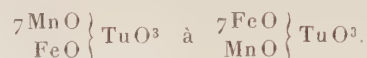
Le wolfram est un tungstate double de fer et de manganèse, de composition très variable, comme le montrent les exemples suivants :

Provenance.	Composition.
Haute-Vienne	(Fe O, Tu O ³) ³ (Mn O, Tu O ³)
Zinnwald (Bohême) . . .	(Fe O, Tu O ³) ² (Mn O, Tu O ³) ³
Glazebach (Hartz)	(Fe O, Tu O ³) ⁴ (Mn O, Tu O ³)
Meiseberg (Hartz)	(Fe O, Tu O ³) ⁵ (Mn O, Tu O ³)

Geuther et Forsberg ⁽¹⁾ ont obtenu cinq tungstates doubles de fer et manganèse, en fondant le tungstate neutre

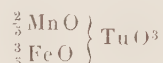
⁽¹⁾ *Loc. cit.*

de soude avec un mélange en proportions variables de chlorures de fer et de manganèse anhydres et une certaine quantité de sel marin. Les produits ainsi obtenus sont nettement cristallisés; ils présentent les plus grandes analogies avec les divers échantillons de wolfram signalés plus haut. La composition varie de



Les cristaux sont d'un noir brillant quand le fer domine, et d'un brun foncé lorsque c'est le manganèse.

L'étude des propriétés cristallographiques et optiques de ces divers composés a été faite par Groth et Arzruni⁽¹⁾. Ces savants ont reconnu que tous les wolframs artificiels dérivait d'un prisme clinorhombique; ils ont observé qu'un wolfram répondant à la formule



présentait les faces $m(110)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $e^1(110)$ et qu'un wolfram nettement ferrugineux était généralement plus riche en facettes que le précédent.

Je suis arrivé à préparer par le procédé général décrit plus haut les cinq composés obtenus par Geuther et Forsberg, et plusieurs autres tungstates doubles de fer et de manganèse, intermédiaires entre la hübnérite pure et le tungstate de fer proprement dit. J'ai obtenu en particulier un tungstate de fer et de manganèse correspondant à la formule



Ce composé se présente en longs prismes opaques, d'un noir brillant. Les cristaux portent les faces $m(110)$,

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

$h^1(100)$, $g^1(010)$, $e^1(011)$, $a^2(\bar{1}02)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$,
 $x = (d^1 b^{\frac{1}{3}} g^1)(121)$ et la base $p(001)$ peu développée; ils
sont maclés suivant $h^1(100)$ et possèdent un clivage très
net, parallèle à $g^1(010)$. La poussière est d'un rouge foncé.
La densité est égale à 7,00.

J'ai observé au goniomètre :

$ph^1(001)(100)$	90°37'
$pm(001)(110)$	90°29'

On voit d'après ces valeurs angulaires que le wolfram
artificiel appartient au prisme clinorhombique.

L'analyse m'a donné :

TuO ₃	76,42
FeO.....	12,24
MnO.....	10,56
	99,22

Tungstate de nickel.

En fondant au rouge vif un mélange composé de 1 partie
de tungstate neutre de soude, 2 parties de chlorure de
nickel et 2 parties de sel marin, Schultze (1) a obtenu le
tungstate monobasique de nickel en cristaux translucides
bruns et brillants, qui ont été considérés par ce savant
comme dérivant d'un prisme orthorhombique.

Par la fusion au rouge vif d'un mélange en parties
égales de tungstate de soude, de chlorure de nickel et de
sel marin, j'ai obtenu le même composé en longs prismes
d'un vert foncé, transparents, en lames minces et présen-
tant les faces $m(110)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $a^2(\bar{1}02)$; ces
dernières faces sont très développées, mais peu réfléchis-
santes.

Ce composé est assez fusible, peu attaquable aux acides.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVI, p. 49.

La dureté est de 5 environ. La densité est égale à 7,12.

J'ai mesuré dans la zone verticale :

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$100^{\circ}51'$	$100^{\circ}48'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	$79^{\circ}9'$	$79^{\circ}12'$
$mg^1(110)(010)$	$129^{\circ}37'$	$129^{\circ}36'$
$h^1g^1(100)(010)$	$90^{\circ}00'$	»

Le tungstate de nickel est clinorhombique; il présente un clivage facile suivant $g^1(010)$ et un autre clivage moins net parallèle à $h^1(100)$.

Le plan des axes optiques est situé dans $g^1(010)$. La bissectrice est positive et fait un angle de 16° environ avec l'arête $h^1g^1(100)(010)$ dans l'angle aigu $ph^1(001)(100)$.

Le pléochroïsme est assez net; on observe suivant :

n_g	vert pâle.
n_m	brun foncé.
n_p	vert clair.

L'analyse a été faite en fondant la matière avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse. On traite la masse par l'eau bouillante. On dissout la partie insoluble dans l'acide azotique, on verse dans cette liqueur un léger excès de potasse et l'on chauffe pendant quelque temps; l'oxyde de nickel est lavé, séché et réduit par l'hydrogène. On a trouvé ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O^3	75,43	75,32
Ni O.....	24,19	24,68
	<u>99,62</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de cobalt.

Le tungstate de cobalt a été obtenu en premier lieu par Schultze ⁽¹⁾ en cristaux transparents d'un bleu verdâtre,

(1) *Loc. cit.*

en opérant dans les mêmes conditions que pour le sel de nickel.

Plus tard, Zettnow ⁽¹⁾ a obtenu la même substance en cristaux d'un noir verdâtre ayant la forme du wolfram, en fondant ensemble 6 parties de tungstate de soude, 1 partie de chlorure de cobalt et 6 parties de sel marin.

En soumettant à la fusion un mélange analogue à celui que j'ai employé pour la préparation du tungstate de nickel, j'ai obtenu le tungstate de cobalt en cristaux opaques d'un bleu noirâtre, très brillants; ces cristaux sont allongés suivant l'arête $h^1 g^1 (100)(010)$: ils portent les faces $m(110)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $a^2(\bar{1}02)$; ils portent également sur les arêtes basiques de petites troncatures qui sont sans doute les facettes $b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)(\bar{1}\bar{1}1)$ observées sur un grand nombre d'autres tungstates monocliniques.

Ce composé fond facilement au chalumeau; il est attaqué par les acides, mais très lentement. La dureté est de 5. La densité est égale à 7,21.

Les mesures goniométriques conduisent aux résultats suivants :

Prisme clinorhombique de $100^\circ 52'$.

$$b : h :: 1000 : 659,105, \quad D = 770,865, \quad d = 637,042$$

Angle plan de la base.....	100° 51' 46"
Angle plan des faces latérales.....	90° 19' 44"
Inclinaison de la hauteur sur la base.....	89° 28' 57"

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	100° 43'	100° 52'
$mm(110)(\bar{1}10)$	79° 17'	79° 8
$mg^1(110)(010)$	129° 34'	»
$mh^1(110)(100)$	140° 37'	140° 4'

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXX, p. 16 et 634.

	Observé.	Calculé.
$ph^1(001)(100)$	»	$90^{\circ}31'3''$
$pa^2(001)(\bar{1}02)$	$152^{\circ}21'$	»
$pm(001)(110)$	»	$90^{\circ}24'$
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	»	$89^{\circ}36'$

L'analyse a été faite comme celle du composé de nickel. Le cobalt a été précipité à l'état de phosphate ammoniaco-cobalteux et dosé sous la forme de pyrophosphate. On a obtenu ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	75,23	75,32
Co O.....	24,35	24,68
	<u>99,58</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de zinc.

Geuther et Forsberg ⁽¹⁾ ont obtenu le tungstate de protoxyde de zinc en prismes quadratiques incolores, en fondant au rouge vif 1 partie de tungstate neutre de soude avec 2 parties de chlorure de zinc anhydre et 2 parties de sel marin.

J'ai vainement essayé de préparer le même composé en cristaux présentant quelque netteté, en partant du mélange précédent; je ne suis pas arrivé à de meilleurs résultats en faisant varier les proportions de chlorure de zinc et de sel marin. Après de nombreuses recherches, je suis parvenu à obtenir le tungstate neutre de zinc en cristaux très volumineux, transparents, incolores ou colorés en rouge clair, en chauffant à 750° environ un mélange de tungstate de soude et de sulfate de zinc anhydre. Ce composé est très fusible, il est facilement attaqué par les acides chlorhydrique et azotique. La dureté est de 5 environ. La densité est égale à 7,34.

(¹) *Loc. cit.*

Les mesures goniométriques donnent les résultats suivants :

Prisme clinorhombique de $101^{\circ}12'$.

$$b : h :: 1000 : 656,495, \quad D = 772,715, \quad d = 634,835.$$

Angle plan de la base.....	$101^{\circ}11'56''$
Angle plan des faces latérales.....	$90^{\circ}16'20''$
Inclinaison de la hauteur sur la base.....	$89^{\circ}34'$

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$101^{\circ}7'$	$101^{\circ}12'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	$78^{\circ}34'$	$78^{\circ}48'$
$mg^1(110)(010)$	$129^{\circ}24'$	»
$mh^1(110)(101)$	$140^{\circ}39'$	$140^{\circ}36'$
$pa^2(001)(\bar{1}02)$	$152^{\circ}26'$	»
$ph^1(001)(100)$	$90^{\circ}26'$	»
$pm(001)(110)$	$90^{\circ}20'$	»
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	»	$89^{\circ}40'$
$xx(121)(\bar{1}\bar{2}1)$	$80^{\circ}13'$	»

$$x = (d^1 b^{\frac{1}{3}} g^1)(121).$$

Les cristaux sont allongés suivant $h^1g^1(100)(100)$; ils possèdent un clivage assez net parallèlement à $g^1(010)$ et un second moins facile suivant $h^1(100)$. Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 . La bissectrice aiguë est positive; elle fait un angle de 11° environ avec l'arête $h^1g^1(100)(010)$ dans l'angle obtus $ph^1(001)(100)$.

On fait l'analyse de ce composé en le traitant par l'acide chlorhydrique concentré. On précipite le zinc à l'état de carbonate. On trouve ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ₃	73,77	74,02
ZnO.....	25,48	25,98
	99,25	100,00

Tungstate de cadmium.

Ce corps a été obtenu par Geuther et Forsberg ⁽¹⁾ en cristaux incolores présentant les formes de la schéelite, en fondant un mélange composé de 4 parties de tungstate de soude, 11 parties de chlorure de cadmium et 16 parties de sel marin.

Je n'ai pas réussi à préparer par ce procédé le tungstate neutre de cadmium en cristaux bien définis. Je l'ai obtenu en longs prismes transparents, incolores ou d'un jaune paille, en chauffant au rouge sombre un mélange de tungstate neutre de soude et de sulfate de cadmium. Il est très fusible, attaquable aux acides. La densité est de 7,93.

Les angles observés sont :

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	»	$101^{\circ}44'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	»	$78^{\circ}12'$
$mg^1(110)(010)$	$129^{\circ}14'$	$129^{\circ}08'$
$mh^1(110)(100)$	$140^{\circ}52'$	»

Les cristaux présentent un clivage assez net suivant $h^1(100)$. Le plan des axes optiques est situé dans $g^1(010)$. La bissectrice positive n_g fait un angle de 14° avec l'arête $h^1g^1(100)(010)$ dans l'angle aigu $ph^1(001)(100)$. On voit par là que le tungstate neutre de cadmium appartient, comme celui de zinc, au prisme clinorhombique.

L'analyse a été faite en traitant la matière par l'acide chlorhydrique concentré et précipitant le cadmium par l'hydrogène sulfuré. On a trouvé ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ₃	64,32	64,44
CdO.....	35,27	35,56
	99,59	100,00

Tungstate d'urane.

Ce composé n'a pas été décrit jusqu'à présent. Je l'ai obtenu à l'état cristallisé en fondant au rouge sombre un mélange en proportions égales de tungstate neutre de soude, de chlorure d'uranium et de sel marin. Il se présente sous la forme de lames micacées d'un beau jaune; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides concentrés. La densité est de 7,97. Les cristaux possèdent un clivage très facile suivant la direction d'aplatissement et un second moins net perpendiculaire à cette même direction; ils s'éteignent à 7° environ de la trace du second clivage, qui est sans doute parallèle à la face $h^1(100)$ d'un prisme clinorhombique.

Pour faire l'analyse, on attaque la matière par l'acide azotique concentré, on évapore à sec et l'on reprend par l'acide azotique légèrement étendu; on recueille l'acide tungstique sur un filtre. On verse dans la liqueur un grand excès d'ammoniaque et l'on chauffe pendant vingt-quatre heures à 100° . L'uranate d'ammoniaque est lavé, séché et transformé par la calcination en oxyde salin U^3O^4 . On obtient les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	44,63	44,70
U ² O ³	54,47	55,30
	99,10	100,00

Tungstate de bismuth.

On a préparé quelques tungstates de bismuth hydratés par double décomposition. Quant au tungstate neutre de bismuth anhydre, il n'a fait l'objet d'aucune synthèse. J'ai obtenu très facilement ce dernier composé par le procédé qui m'a permis de préparer le tungstate d'urane. Il affecte la forme de lamelles nacrées d'un vert clair; il

est insoluble dans l'eau; les acides chlorhydrique et azotique le dissolvent très facilement. Les cristaux offrent un clivage très net suivant l'aplatissement. Les lames de clivage ont des formes parallélogrammiques très allongées. J'ai trouvé au microscope pour l'angle obtus $90^{\circ}19'$. L'extinction a lieu à 17° environ de la direction d'allongement et dans l'angle aigu; ces résultats permettent de rapporter ce composé au prisme clinorhombique.

J'ai trouvé par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	32,81	33,14
BiO ³	66,92	66,86
	<u>99,73</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de plomb.

Le tungstate de plomb existe dans la nature; on lui a donné le nom de *stolzite*. Ce minéral se présente en octaèdres aigus qui dérivent d'un prisme droit à base carrée.

Manross ⁽¹⁾ a reproduit en premier lieu la stolzite, en fondant un mélange de tungstate neutre de soude et de chlorure de plomb; on obtient ainsi une masse caverneuse d'un gris foncé dont les cavités sont tapissées de cristaux incolores.

Genther et Forsberg ⁽²⁾ ont reproduit également la stolzite en ajoutant au mélange précédent une certaine quantité de sel marin.

Les deux procédés que je viens de signaler ne m'ont pas permis de préparer le tungstate de plomb en cristaux bien définis; tous les produits que j'ai obtenus ainsi contenaient une assez forte proportion d'oxychlorure de

⁽¹⁾ Loc. cit.

⁽²⁾ Loc. cit.

plomb. Je suis arrivé à préparer ce composé en cristaux nets et définis, en fondant ensemble 2 parties de tungstate neutre de soude et 1 partie de sulfate de plomb; il se présente en octaèdres quadratiques aigus d'un blanc jaunâtre, identiques aux cristaux naturels. La densité est de 8,27.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ³	50,45	51,00
PbO.	48,74	49,00
	<u>99,19</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de thallium.

On doit à de Flemming (1) une longue étude sur les tungstates de thallium. Ce savant a obtenu un grand nombre de ces corps, et entre autres le tungstate monothalleux. Ce dernier composé se prépare en portant à une ébullition prolongée une dissolution de carbonate de thallium additionnée d'acide tungstique; le même composé s'obtient également en mélangeant des dissolutions bouillantes et très étendues d'un sel de protoxyde de thallium et de tungstate neutre de soude. Les produits ainsi obtenus se présentent en petites lames microscopiques hexagonales qui ne changent de poids ni dans le vide ni à 150°.

En fondant au rouge sombre un mélange composé de 2 parties de tungstate de soude et de 1 partie de chlorure de thallium, j'ai obtenu le tungstate monothalleux en octaèdres quadratiques ayant la plus grande ressemblance avec les cristaux de tungstate de plomb. Ce composé ainsi préparé est peu soluble dans l'eau; il est très soluble dans l'acide azotique. La densité est égale à 8,96.

L'analyse a été faite en traitant la matière par l'acide

(1) *Zeitsch. für Chem.*, t. II, p. 292.

azotique. On ajoute à la liqueur neutralisée du chromate neutre de potasse; le précipité de chromate de thallium est recueilli sur un filtre taré et séché à 100°. On a obtenu ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ₃	35,27	35,44
ThO	63,18	64,56
	<u>98,45</u>	<u>100,00</u>

Tungstate de cuivre.

On trouve dans les mines de cuivre de Llamuco, près Santiago (Chili), une substance amorphe d'un vert foncé, formant des enduits de 1^{mm} à 2^{mm} à la surface de la cuproschéelite et dont la composition se rapproche beaucoup du tungstate monobasique de cuivre. Cette substance minérale contient des traces d'oxyde ferrique et de chaux avec une certaine proportion d'eau; elle a reçu le nom de *cuprotungstite*.

En fondant ensemble 2 parties de tungstate de soude, 3 parties de chlorure de cuivre et 4 parties de sel marin, et reprenant, après refroidissement, la masse par l'acide azotique dilué, Schultze (1) a obtenu des prismes quadratiques pyramidés, translucides et blancs, recouverts de cristaux microscopiques d'un brun jaunâtre.

En portant au rouge vif un mélange de même composition que le précédent, et reprenant la masse par l'eau bouillante, j'ai obtenu des prismes aciculaires d'un vert clair, emprisonnant de petits cristaux d'un brun foncé et recouverts d'une substance cristalline verdâtre. En traitant ensuite la matière par l'acide azotique très étendu, j'ai dissous la substance verdâtre; le résidu, soumis à l'analyse, m'a donné la composition normale d'un tungstate monobasique de cuivre.

(1) *Loc. cit*

Les cristaux ainsi obtenus agissent vivement sur la lumière polarisée, ils s'éteignent nettement suivant deux directions rectangulaires.

De cet examen optique, j'avais tout d'abord conclu que le tungstate de cuivre appartenait au système quadratique et, par conséquent, était isomorphe avec la schéelite.

Plus tard, en faisant la synthèse de quelques tungstates doubles, j'ai observé qu'il n'était pas possible de faire cristalliser ensemble le tungstate de chaux et le tungstate de cuivre; cette observation m'a, tout naturellement, conduit à supposer que les cristaux que j'avais étudiés précédemment ne dérivait pas d'un prisme quadratique. J'ai repris la préparation du tungstate monobasique de cuivre par la même méthode et j'ai obtenu à nouveau des cristaux d'un vert clair et des cristaux d'un brun foncé; l'analyse et l'examen optique de ces produits m'ont donné les résultats suivants :

1° Les cristaux d'un vert clair contiennent 98 pour 100 d'acide tungstique et 2 pour 100 d'oxyde de cuivre; ils appartiennent au prisme orthorhombique.

2° Les cristaux d'un brun foncé renferment en moyenne 2,7 pour 100 d'acide tungstique et 97 pour 100 d'oxyde de cuivre; ils sont cubiques.

On voit par là que ce procédé de cristallisation ne donne que des mélanges d'acide tungstique et d'oxyde de cuivre.

Par la fusion au rouge sombre d'un mélange composé de 2 parties de tungstate de soude et de 1 partie de sulfate de cuivre desséché, j'ai obtenu le tungstate monobasique de cuivre en cristaux très volumineux opaques, d'un brun noirâtre. Ce composé fond au rouge vif; il se dissout facilement dans l'acide azotique concentré. La dureté est de 4,5. La densité a été trouvée de 7,13.

Les mesures goniométriques donnent les résultats suivants :

Prisme clinorhombique de $101^{\circ}37'$.

$$b : h :: 1000 : 654,574, \quad D = 775,045, \quad d = 631,924.$$

Angle plan de la base.....	$101^{\circ}36'58''$
Angle plan des faces latérales.....	$90^{\circ}14'42''$
Inclinaison de la hauteur sur la base.....	$89^{\circ}37'$

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	$100^{\circ}28'$	$101^{\circ}37'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	$78^{\circ}23'$	»
$mg^1(110)(010)$	$129^{\circ}17'$	$129^{\circ}11'30''$
$mh^1(110)(100)$	$140^{\circ}47'$	$140^{\circ}48'30''$
$pa^2(001)(\bar{1}02)$	$152^{\circ}34'$	»
$ph^1(001)(100)$	$90^{\circ}23'$	»
$pm(001)(110)$	$90^{\circ}18'$	»
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	»	$89^{\circ}42'$
$xx(121)(1\bar{2}1)$	$80^{\circ}31'$	»

$$x = (d^{\frac{1}{3}}b^{\frac{1}{3}}g^1)_{(121)}.$$

On trouve par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
TuO ₃	74,23	74,36
CuO.....	25,17	25,64
	<u>99,40</u>	<u>100,00</u>

Tungstate d'argent.

On obtient ce composé à l'état anhydre, par double décomposition entre le tungstate neutre de soude et l'azotate d'argent. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche qui s'altère assez rapidement à l'air. En fondant cette poudre au rouge sombre, Zettnow ⁽¹⁾ a obtenu des prismes d'apparence quadratique.

⁽¹⁾ Loc. cit.

J'ai obtenu le tungstate neutre d'argent, en cristaux quadratiques d'un blanc jaunâtre, en chauffant au rouge sombre le tungstate amorphe dans le tungstate de soude; les cristaux ainsi obtenus agissent vivement sur la lumière polarisée. En lumière convergente, on aperçoit la croix noire et les anneaux.

Le tungstate d'argent est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. La densité a été trouvée de 8,17.

On obtient par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Tu O ³	49,37	50,00
Ag O	49,73	50,00
	99,10	100,00

Mélanges isomorphes.

Les variétés de wolfram dont j'ai parlé plus haut sont les seuls exemples connus jusqu'ici de tungstates doubles formés par voie de mélanges isomorphes. La méthode générale de préparation précédemment décrite m'a permis d'obtenir quelques autres tungstates doubles en cristaux très volumineux et nettement terminés.

J'ai cherché, en vain, à préparer un tungstate double de chaux et de cuivre analogue à la cuproschécélite; cette préparation semble, d'ailleurs, impossible, puisque le tungstate de cuivre n'est pas isomorphe avec la schécélite.

Tungstate de strontiane et de plomb.

Ce corps s'obtient en fondant au rouge vif un mélange composé de 4 parties de tungstate neutre de soude, 1 partie de chlorure de strontium, 1 partie de chlorure de plomb et 1 partie de sel marin, et reprenant plusieurs fois la masse par l'eau bouillante pour dissoudre l'excès de chlorure de plomb.

Il se présente en cristaux quadratiques translucides, d'un blanc grisâtre. La densité est égale à 7,42.

J'ai trouvé les angles suivants :

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}\bar{1}1) = 100^{\circ}4',$$

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(11\bar{1}) = 130^{\circ}38',$$

d'où la relation axiale

$$a : c = 1 : 1,5367.$$

L'analyse a été faite en traitant la matière par l'acide azotique concentré. On précipite le plomb à l'état de sulfure et on transforme le sulfure en sulfate par l'acide azotique fumant. La strontiane est précipitée dans la liqueur, débarrassée de l'hydrogène sulfuré par l'acide sulfurique en présence de l'alcool. On obtient ainsi :

TuO ³	60,27
StO.....	14,34
PbO.....	24,59
	99,20

Tungstate de chaux et de plomb.

J'ai préparé ce composé de la même manière que le précédent. Il se présente sous la forme d'octaèdres quadratiques translucides d'un blanc laiteux. Il fond au rouge vif. L'acide azotique l'attaque très facilement. La densité est de 7,16.

Les angles observés sont :

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}\bar{1}1) = 99^{\circ}52',$$

$$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(11\bar{1}) = 130^{\circ}58'.$$

$$a : c = 1 : 1,5352.$$

Les cristaux offrent une grande réfringence avec caractère positif.

L'analyse donne :

Tu O ³	69,14
Ca O.....	11,23
Pb O.....	18,32
	98,69

Tungstate de magnésie et de manganèse.

Le tungstate de magnésie et de manganèse s'obtient très facilement en fondant ensemble 2 parties de tungstate neutre de soude, 1 partie de chlorure de magnésium, 1 partie de chlorure de manganèse et 1 partie de sel marin. Il affecte la forme de longs prismes hyalins d'un jaune clair. Il est attaqué par l'eau régale chlorhydrique. La densité est égale à 6,14.

J'ai mesuré dans la zone verticale :

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	100°23'	100°28'
$mm(110)(\bar{1}10)$	79°29'	79°32'
$mg^1(110)(010)$	129°46'	»
$mh^1(110)(100)$	140°08'	140°14'

Les cristaux présentent un clivage très net suivant $g^1(010)$. Une lame de clivage examinée en lumière parallèle s'éteint à 10° environ de l'arête $h^1g^1(100)(010)$. Le plan des axes optiques est situé dans $g^1(010)$.

Pour faire l'analyse, on traite la substance par l'eau régale chlorhydrique. On sépare l'acide tungstique par filtration. On verse dans la liqueur un excès d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de manganèse est dissous dans l'acide chlorhydrique, puis transformé en carbonate et enfin dosé à l'état de Mn^3O^4 . La magnésie est précipitée par le phosphate de soude.

On trouve ainsi :

Tu O ³	84,39
Mg O.....	13,04
Mn O.....	2,34
	99,77

Tungstate de magnésie et de fer.

Ce composé se prépare comme le précédent. Les cristaux sont noirs, translucides, brillants et doués de l'éclat vitreux; ils sont allongés comme ceux du tungstate de magnésie, suivant l'arête $h^1g^1(100)(010)$, et portent, comme ces derniers, de nombreuses facettes très réfléchissantes; ils sont solubles dans l'eau régale nitrique. La dureté est de 5. La densité est égale à 6,17.

Les mesures goniométriques donnent les résultats suivants :

Prisme clinorhombique de $100^\circ 24'$.

$$b:h::1000:665,915, \quad D=768,337, \quad d=640,019.$$

Angle plan de la base.....	$100^\circ 23' 52''$
Angle plan des faces latérales.....	$90^\circ 27' 30''$
Inclinaison de la hauteur sur la base....	$89^\circ 17' 10''$

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$100^\circ 31'$	$100^\circ 24'$
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$79^\circ 27'$	$79^\circ 36'$
$mg^1(110)(010)$	$129^\circ 48'$	"
$mh^1(110)(100)$	$140^\circ 39'$	$140^\circ 10'$
$h^1g^1(100)(010)$	90°	
$e^1g^1(011)(010)$	$130^\circ 31'$	$130^\circ 55'$
$e^1e^1(011)(0\bar{1}1)$	$98^\circ 10'$	
$ph^1(001)(100)$	$90^\circ 43'$	$90^\circ 42' 50'$
$pm(001)(110)$	$90^\circ 34'$	$90^\circ 33'$
$pm(001)(\bar{1}\bar{1}0)$	"	$89^\circ 27'$
$xx(121)(\bar{1}\bar{2}1)$	$79^\circ 32'$	

$$x = (d^1b^{\frac{1}{3}}g^1)_{(121)}.$$

Les cristaux présentent un clivage net suivant $g^1(010)$ et un second clivage, moins facile, parallèlement à $h^1(100)$. Le plan des axes optiques est situé dans $g^1(010)$. La bissectrice positive n_g fait un angle de 13° avec l'arête $h^1g^1(100)(010)$ dans l'angle aigu $ph^1(001)(100)$.

L'analyse a été faite en attaquant la matière par l'eau régale azotique. On précipite le fer par l'ammoniaque et la magnésie par le phosphate de soude. On obtient ainsi :

Tu O ₃	83,27
Mg O	11,41
Fe O	4,36
	99,04

Tungstate de magnésie et de cobalt.

Ce composé, préparé comme les deux précédents, se présente en cristaux très volumineux, hyalins, brillants, d'une belle couleur violacée. Il est peu fusible, difficilement attaquant aux acides. La densité est de 6,24.

J'ai mesuré :

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	$100^\circ 29'$	$100^\circ 34'$
$mm(110)(\bar{1}10)$	$79^\circ 23'$	$79^\circ 26'$
$mg^1(110)(010)$	$129^\circ 13'$	
$mh^1(110)(100)$	$139^\circ 51'$	$139^\circ 57'$

Les cristaux sont aplatis suivant $g^1(010)$; ils s'éteignent à 14° de l'arête $h^1g^1(100)(010)$. De ces déterminations il résulte que ce composé appartient au prisme clinorhombique.

Pour faire l'analyse, on traite la substance par l'eau régale; on précipite le cobalt à l'état de sulfure et on le dose à l'état d'oxyde. La magnésie est précipitée par le phosphate de soude.

On trouve ainsi :

TuO ³	84,23
MgO.....	13,17
CoO.....	1,89
	99,29

Tungstate de nickel et de cobalt.

J'ai obtenu ce corps, en cristaux opaques d'un brun noirâtre, en fondant au rouge vif un mélange composé de 2 parties de tungstate de soude, 1 partie de chlorure de nickel, 1 partie de chlorure de cobalt et 2 parties de sel marin. La densité est de 6,54.

Les angles observés sont :

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	100° 53'	100° 48'
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	79° 7'	79° 12'
$m\bar{g}^4(110)(010)$	129° 36'	»
$mh^1(110)(100)$	140° 11'	140° 4'

Les cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique.

L'analyse a été faite en fondant la matière avec un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Les oxydes de nickel et de cobalt sont réduits par l'hydrogène, puis dissous dans l'acide azotique. Le cobalt est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-cobalteux et le nickel à l'état de sulfure.

On a obtenu ainsi :

TuO ³	75,29
NiO.....	13,84
CoO.....	10,31
	99,44

On voit, d'après les déterminations cristallographiques et optiques qui précèdent, que les tungstates monobasiques

anhydres peuvent être divisés en deux catégories bien distinctes :

- 1^o Tungstates quadratiques;
- 2^o Tungstates clinorhombiques.

Quadratiques.

Tungstates de baryte.

- » strontium.
- » chaux (schéelite).
- » cérium.
- » yttrium.
- » plomb (stolzite).
- » thallium.
- » argent.
- » strontiane et plomb.
- » chaux et plomb.

Clinorhombiques.

Tungstates de lithine.

- » magnésie.
- » manganèse (hübnerite).
- » nickel.
- » cobalt.
- » zinc.
- » cadmium.
- » urane.
- » bismuth.
- » cuivre (cuprotungstite).
- » magnésie et manganèse.
- » magnésie et fer.
- » manganèse et fer (wolfram).
- » magnésie et cobalt.
- » cobalt et nickel.

CHAPITRE II.

MOLYBDATES.

Historique.

Les molybdates monobasiques alcalins et alcalino-terreux ont été étudiés par plusieurs savants et notamment par Svanberg, Struve, Ullik, Delafontaine, Parmentier. De cette étude, il résulte que ces composés sont isomorphes avec les sulfates et les chromates correspondants. Schultze ⁽¹⁾ a appliqué le procédé de Geuther et Forsberg à la préparation des molybdates neutres et anhydres. Ce procédé consiste à fondre les chlorures métalliques avec du molybdate neutre de soude et du sel marin; il a obtenu ainsi à l'état cristallisé les molybdates alcalino-terreux et un certain nombre de molybdates métalliques; tous ces composés offrent les formes cristallines des tungstates correspondants.

Tout récemment, Hjortdhal ⁽²⁾ a décrit les propriétés cristallographiques et optiques des molybdates alcalino-terreux.

Les molybdates naturels, à l'exception du molybdate de plomb et du molybdate de fer, n'ont pas été, jusqu'à présent, l'objet de recherches synthétiques. Je suis parvenu, après quelques essais, à reproduire ces substances minérales; les cristaux que j'ai obtenus ne sont pas volumineux, mais, malgré cela, ils se prêtent assez facilement à l'examen optique.

J'ai réalisé également la synthèse du molybdate d'argent.

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXVI, p. 49.

(2) *Zeitsch. für Kryst. u. Miner.*, t. XII, p. 411; 1887.

Préparation.

Le procédé de cristallisation inauguré par Gauthier et Forsberg ne m'a pas donné pour les molybdates des résultats aussi satisfaisants que pour les tungstates. On arrive encore assez facilement à préparer par ce procédé les molybdates alcalino-terreux en cristaux mesurables; mais la cristallisation des molybdates métalliques présente de grandes difficultés, et cela parce que ces derniers corps se décomposent à une température de très peu supérieure à celle à laquelle ils prennent naissance. Ainsi, en fondant à 800° environ un mélange de molybdate de soude, de chlorure de fer et de sel marin, on obtient presque toujours le molybdate de protoxyde de fer en cristaux assez nets; tandis que, en portant le même mélange à la température de 850°, on n'obtient que de l'oligiste et de l'acide molybdique.

Ce fait avait été déjà observé par M. Parmentier ⁽¹⁾.

On peut préparer les molybdates métalliques en cristaux bien définis, en fondant à une température voisine de 800° le mélange suivant :

	Parties.
Molybdate neutre de soude.....	2
Chlorure métallique.....	1
Sel marin.....	1

On peut également obtenir ces composés à l'état cristallisé en chauffant la substance amorphe dans le molybdate de soude fondu.

Remarque. — Les oxydes métalliques qui prennent naissance dans les conditions précédentes offrent, en général, des formes cristallines très nettes. Ainsi l'oligiste se présente en grandes lames d'un rouge vif par transpa-

(1) Thèse de doctorat.

rence; la haussmannite en octaèdres quadratiques $b^{\frac{1}{2}}$ (111) visibles à l'œil nu, et enfin la périclase en octaèdres réguliers de 0^m,001 de côté.

Analyse.

La plupart des molybdates métalliques anhydres sont insolubles dans l'eau; tous sont décomposés par les acides minéraux. L'acide molybdique peut être séparé de ses combinaisons avec les oxydes métalliques au moyen des acides et de l'hydrogène sulfuré; mais cette séparation présente de grands inconvénients, à cause de l'extrême lenteur avec laquelle se précipite le sulfure de molybdène. Il est préférable de faire l'analyse de ces composés par le procédé suivant :

La matière parfaitement porphyrisée est fondue avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude; on maintient la fusion pendant une demi-heure, on laisse refroidir et on traite la masse par l'eau bouillante; l'acide molybdique passe en entier dans la dissolution à l'état de molybdate alcalin. La liqueur, contenant le molybdate alcalin et un excès de carbonates alcalins, est neutralisée par l'acide azotique; on ajoute ensuite du nitrate basique de protoxyde de mercure qui précipite complètement l'acide molybdique. Le précipité de molybdate de protoxyde de mercure est desséché à 100°, puis réduit par l'hydrogène; on obtient ainsi Mo O². La partie insoluble dans l'eau est attaquée par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique et la dissolution traitée par les procédés connus.

Molybdate de fer.

On rencontre dans la nature une substance cristalline noirâtre dont la composition est sensiblement celle du molybdate de protoxyde de fer et à laquelle on a donné le

nom de *molybdoferrite*; cette substance est considérée par la plupart des minéralogistes comme un mélange.

Le molybdate de protoxyde de fer peut être obtenu à l'état cristallisé. Schultze l'a préparé ainsi, en fondant le molybdate de soude avec du chlorure de fer anhydre et une certaine quantité de sel marin.

J'ai obtenu le même composé en cristaux opaques noirs et brillants ayant la plus grande ressemblance avec ceux de tungstate de fer, en chauffant le molybdate amorphe dans le molybdate de soude fondu.

Le molybdate de protoxyde de fer est assez fusible, il se dissout facilement dans les acides. La densité est égale à 6,21.

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Mo O ³	65,24	66,67
Fe O	33,47	33,33
	98,71	100,00

Molybdate de fer et de cobalt.

On trouve dans les mines d'Elias, près Joachimstahl (Bohême), une substance noire amorphe composée de 30 pour 100 d'acide molybdique, 16 pour 100 de sesquioxyde de fer, 27 pour 100 de protoxyde de cobalt, 2 pour 100 d'oxyde de bismuth, 12 pour 100 de soufre et 8 pour 100 d'eau; cette substance a reçu le nom de *patéraïte*.

J'ai essayé de préparer, non pas une substance de même composition, mais un molybdate hydraté de sesquioxyde de fer et de protoxyde de cobalt. A cet effet, j'ai chauffé à 200° environ en tubes scellés une dissolution de molybdate de soude, de sulfate de sesquioxyde de fer et de sul-

(¹) *Loc. cit.*

fate de protoxyde de cobalt; cette expérience, répétée plusieurs fois, ne m'a donné que des résultats négatifs. Je n'ai pas été plus heureux dans mes recherches synthétiques sur le molybdate anhydre de sesquioxyde de fer et de protoxyde de cobalt.

On obtient, au contraire, très facilement le molybdate de protoxyde de fer et de protoxyde de cobalt en chauffant à une température voisine de 800° un mélange composé de 2 parties de molybdate de soude, 1 partie de chlorure de fer, 1 partie de chlorure de cobalt et 2 parties de sel marin. Ce composé, ainsi préparé, se présente sous la forme de cristaux très aplatis, d'un noir violacé, il fond aisément sur le charbon en un globule noirâtre; il est soluble dans les acides minéraux. Les cristaux possèdent un clivage facile, parallèle à la direction d'aplatissement qui est sans doute la face g' (010) d'un prisme clinorhombique; ils portent des modifications sur les angles latéraux. La densité est de 5,8.

Pour faire l'analyse, on attaque la matière par l'acide azotique, on précipite le molybdène dans la liqueur filtrée par le nitrate basique de protoxyde de mercure. Les oxydes de fer et de cobalt sont dissous dans l'eau régale. Le fer est séparé du cobalt par le carbonate de soude et l'acétate de soude. Le cobalt est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-cobalteux.

On obtient ainsi :

Mo O ³	64,73
Fe O.....	18,14
Co O.....	15,45
	98,32

Molybdate d'urane.

On trouve également à Joachimstahl une matière d'un jaune verdâtre qui contient de l'acide molybdique, de

l'oxyde d'urane et des traces de fer. Les minéralogistes donnent à cette matière le nom de *molybdurane*.

Par la fusion au rouge sombre du mélange suivant :

	Parties.
Tungstate de soude.....	2
Chlorure d'urane.....	1
Sel marin.....	1

j'ai obtenu un composé répondant à la formule U^2O^3, MoO^3 . Ce composé se présente en petits cristaux translucides d'un vert jaunâtre, il est insoluble dans l'eau ; l'acide azotique l'attaque avec une grande facilité. Il appartient au système du prisme clinorhombique.

J'ai obtenu par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
MoO^3	32,27	33,64
U^2O^3	66,15	66,36
	<u>98,42</u>	<u>100,00</u>

Molybdate de plomb.

Le molybdate de plomb (wulfénite) a été rencontré dans plusieurs localités, et notamment dans les mines du Bleiberg, en Carinthie. La forme primitive de ce minéral est, comme celle de la stolzite, un prisme droit à base carrée. Les cristaux sont généralement très aplatis suivant $p(001)$; leur couleur est le jaune-miel passant au rouge brun.

Haussmann ⁽¹⁾ a trouvé le molybdate de plomb nettement cristallisé dans un four à plomb du Bleiberg.

Manross ⁽²⁾ a reproduit pour la première fois ce minéral en cristaux tabulaires en fondant du molybdate de soude avec du chlorure de plomb.

⁽¹⁾ *Ann. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXII, p. 238.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

En ajoutant au mélange précédent une petite quantité de sel marin, Schultze ⁽¹⁾ a obtenu le même composé en cristaux incolores.

J'ai repris l'expérience de Schultze et je n'ai obtenu que des cristaux assez mal formés.

En chauffant le molybdate de plomb précipité dans du molybdate de soude fondu, j'ai préparé des cristaux assez nets. La plupart de ces cristaux ont la forme tabulaire; ils portent la base p (001) et les faces m (110); quelques-uns se présentent en octaèdres quadratiques $b^{\frac{1}{2}}$ (111).

Le molybdate de plomb cristallisé est fusible au rouge sombre; il est attaqué facilement par l'acide azotique. La densité est égale à 6,7.

L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé.
MoO ₃	38,69	39,24
PbO	60,54	60,76
	<u>99,23</u>	<u>100,00</u>

Molybdate d'argent.

Le molybdate monobasique d'argent a été obtenu en premier lieu par Debray ⁽²⁾ sous la forme d'octaèdres réguliers incolores et très brillants, en laissant évaporer spontanément une solution ammoniacale de molybdate alcalin et d'azotate d'argent.

J'ai obtenu ce composé en cristaux peu nets, en chauffant le molybdate amorphe dans le molybdate de soude fondu.

Je l'ai obtenu beaucoup mieux cristallisé en chauffant en tubes scellés le précipité amorphe, en présence de l'eau contenant des traces d'ammoniaque. Les cristaux ainsi préparés ont plus de 1^{mm} de côté; ce sont des oc-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 445.

taèdres réguliers incolores, doués de l'éclat adamantin ; ils portent les facettes $a^2(211)$ très développées.

J'ai mesuré :

$$a^1 a^1(111)(1\bar{1}1) = 109^\circ 25',$$

$$a^2 a^2(211)(2\bar{1}1) = 131^\circ 53'.$$

J'ai trouvé pour la réfringence $n = 1,947$.

Le molybdate d'argent est peu soluble dans l'eau ; il se dissout aisément dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. La densité est de 7,34.

L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé.
Mo ³	37,62	38,29
Ag O.....	61,45	61,71
	99,07	100,00

En résumé, les résultats qui précèdent montrent que les molybdates de fer, de fer et cobalt, d'urane et de plomb sont isomorphes avec les tungstates correspondants. Le molybdate d'argent seul fait exception : il est cubique, tandis que le tungstate d'argent est quadratique.

CHAPITRE III.

SÉLÉNIATES.

Historique.

Les séléniatehydratés ont été étudiés par Berzélius, puis par Mitscherlich qui constata que ces composés sont isomorphes avec les sulfates et les chromates correspondants. Plus tard, Wohlfil a décrit les aluns séléniques à base d'alumine et de potasse, signalés par Wœhler et Weber. Enfin M. Ch. Fabre a obtenu tout récemment les aluns séléniques à base d'alumine et de sesquioxyde de chrome.

Les séléniates anhydres connus jusqu'ici sont au nombre de deux : le séléniate d'argent et le séléniate de thallium. Le premier de ces sels a été préparé par Berzélius ⁽¹⁾ en cristaux isomorphes avec le sulfate d'argent. Le second a été obtenu par OEttinger ⁽²⁾ en dissolvant le thallium dans l'acide sélénique ; il se présente en longues aiguilles blanches appartenant au système du prisme droit à base rhombe ; l'étude des propriétés optiques est due à Von Lang ⁽³⁾.

Les analogies des séléniates et des sulfates, ainsi que les nombreux travaux relatifs à la cristallisation de ces derniers composés, m'ont suggéré l'idée de chercher à préparer quelques autres séléniates anhydres. Mes recherches ont porté sur le séléniate de plomb et sur les séléniates alcalino-terreux que j'ai obtenus en cristaux nettement terminés et suffisamment volumineux pour se prêter aux mesures cristallographiques et à l'examen optique.

Préparation.

Séléniates alcalino-terreux. — Les séléniates alcalino-terreux peuvent être obtenus à l'état cristallisé par les procédés suivants :

1° En fondant au rouge vif un séléniate alcalin avec le chlorure métallique et une certaine quantité de sel marin ; c'est par ce procédé que j'ai préparé plusieurs tungstates anhydres ;

2° En portant au rouge orangé un mélange de séléniate amorphe et de sel marin, puis laissant refroidir la masse aussi lentement que possible ; c'est ainsi que M. Gorgeu a transformé les sulfates alcalino-terreux en produits bien cristallisés ;

⁽¹⁾ *Traité de Chimie*, t. IV, p. 292.

⁽²⁾ *Zeitsch. f. Chem.*, p. 440 ; 1864.

⁽³⁾ *Wien Akad. Ber.*, 2^e série, t. LV, p. 415.

3° En chauffant au rouge blanc le séléniate amorphe, en présence d'une petite quantité de sel marin et maintenant cette température jusqu'à ce que la majeure partie du sel marin soit volatilisée.

Ces trois procédés de préparation, qui présentent les plus grandes analogies, donnent des produits qui diffèrent beaucoup, sous le rapport du volume et de la netteté. Ainsi, les séléniates préparés par le premier procédé se présentent sous la forme d'une poudre cristalline. Le second donne des cristaux assez volumineux, mais très friables. Par le troisième procédé, on obtient des cristaux très nets, compacts, à faces réfléchissantes et dont les dimensions atteignent 3^{mm} de longueur, soit 1^{mm} d'épaisseur.

Séléniate de plomb. — Le dernier procédé de cristallisation que je viens de décrire, et qui m'a donné de très bons résultats pour les séléniates alcalino-terreux, ne m'a pas permis de faire cristalliser le séléniate de plomb; je n'ai obtenu par ce procédé que des masses fondues cristallines. Pensant que cet insuccès était dû à la grande fusibilité de ce corps, j'ai cherché alors à faire cristalliser le composé amorphe en le chauffant dans le séléniate de soude fondu; en opérant ainsi, j'ai obtenu des cristaux peu réguliers.

J'ai préparé des cristaux beaucoup plus nets, en chauffant à une température voisine de 300° le séléniate amorphe dans un bain de nitrate de potasse et de nitrate de soude.

Ce nouveau procédé peut être appliqué à la cristallisation des composés très fusibles, ainsi qu'à celle des substances décomposables à une température peu élevée.

Les recherches sur les points de fusion des mélanges à équivalents égaux de divers nitrates sont dues à Mau-
mené (1).

(1) *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1215.

Analyse.

Les sélénates alcalino-terreux et le sélénate de plomb sont insolubles dans l'eau et dans les acides dilués.

La séparation de l'acide sélénique des oxydes alcalino-terreux et de l'oxyde de plomb peut être faite de la manière suivante :

La substance porphyrisée est chauffée pendant douze heures environ à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate de soude; on prend 10 parties de carbonate de soude pour 1 partie de sélénate. L'attaque terminée, on traite la masse par l'eau et on filtre; le carbonate métallique est lavé à l'eau bouillante sur le filtre. L'acide sélénique se trouve en totalité dans la dissolution à l'état de sélénate alcalin; on verse dans cette dissolution un grand excès d'acide chlorhydrique et l'on porte à l'ébullition pendant trois heures environ: on transforme ainsi l'acide sélénique en acide sélénieux; on ajoute ensuite un excès de bisulfite de soude et l'on fait bouillir à nouveau pendant quelque temps. Le sélénium provenant de la réduction de l'acide sélénieux est lavé par décantation et recueilli sur un filtre taré; on lave à l'eau chaude sur le filtre, on sèche à 100° et l'on pèse.

Le carbonate métallique est dissous par l'acide chlorhydrique et, dans le cas du sel de plomb, par l'acide azotique; on précipite l'oxyde par l'acide sulfurique en prenant les précautions que j'ai indiquées au sujet de l'analyse des tungstates correspondants.

Sélénate de baryte.

Berzélius (1) a obtenu le sélénate neutre de baryte BaOSeO_3 sous la forme d'une poudre blanche, en traitant

(1) *Traité de Chimie*, t. III, p. 357.

une dissolution étendue de séléniate alcalin par le chlorure de baryum; le composé ainsi obtenu est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu; l'acide chlorhydrique le transforme à l'aide de l'ébullition en sélénite qui peut être décomposé par l'acide sulfurique.

Le séléniate de baryte préparé par la voie sèche se présente en cristaux transparents, incolores ou d'un bleu de ciel, doués de l'éclat vitreux; il est nettement insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique concentré; l'acide chlorhydrique bouillant le transforme très lentement en sélénite avec dégagement de chlore; il est difficilement fusible au chalumeau en un émail blanc. La dureté est comprise entre 3 et 4. La densité est égale à 4,75.

Les cristaux de séléniate de baryte appartiennent au système du prisme droit à base rhombe; ils affectent la forme d'octaèdres rectangulaires allongés suivant la grande diagonale et produits par les modifications $a^2(012)$ et $e^1(011)$ qui font disparaître presque complètement la base. Ces cristaux se groupent assez souvent en grand nombre parallèlement à $h^1(100)$, comme le font certains cristaux de barytine; ils possèdent comme ces derniers un clivage très net suivant la base $p(001)$ et deux autres clivages moins faciles dans le sens des faces $mm(110)(1\bar{1}0)$.

Les mesures goniométriques donnent les résultats suivants :

Séléniate de baryte			
	mesuré.	calculé.	Barytine.
$mm(110)(1\bar{1}0)..$	»	$101^{\circ}42'20''$	$101^{\circ}40'$
$pa^2(001)(102)..$	$141''5$	..	$141'8$
$a^2a^2(102)(\bar{1}02)..$	»	$102^{\circ}29'$	»
$a^2a^2(102)(10\bar{2})..$	$77^{\circ}31'$	»	$77^{\circ}43'$
$pe^1(001)(0\bar{1}1)..$	»	$129^{\circ}26'30''$	$127^{\circ}17'$
$e^1e^1(011)(0\bar{1}1)..$	»	$74^{\circ}53'$	..
$e^1e^1(011)(00\bar{1})..$	$105^{\circ}7'$	»	$105^{\circ}24'$

$$a:b:c = 0,814:1:1,306, \quad a:b:c = 0,815:1:1,314.$$

En examinant les cristaux en lumière parallèle entre les nicols croisés, on constate qu'ils présentent des teintes vives de polarisation et qu'ils s'éteignent suivant deux directions rectangulaires. On voit en lumière convergente deux axes optiques situés dans le plan $g^1(010)$.

La bissectrice positive n_g est perpendiculaire à $h^1(100)$.

La dispersion est très marquée : $\rho < \nu$.

L'angle des axes optiques $2E = 58^\circ 48'$ à 15° .

Dans la barytine » = $59^\circ 6'$ »

Le pléochroïsme des cristaux colorés est très net; on voit suivant :

n_g	bleu
n_m	incolore
n_p	bleu

De l'ensemble de ces déterminations, il résulte que le séléniate de baryte est cristallographiquement et optiquement presque identique à la barytine.

L'analyse de ce composé m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Se O ³	45,23	45,35
Ba O	54,42	54,65
	<u>99,65</u>	<u>100,00</u>

Séléniate de strontiane.

Nilson (¹) a préparé un sélénite de strontiane contenant 3 équivalents d'eau; c'est une poudre cristalline qui, exposée à l'air sec, perd la totalité de son eau. Quant au séléniate de strontiane, je ne l'ai trouvé décrit nulle part. J'ai obtenu ce dernier composé par double décomposition entre le séléniate de soude et le chlorure de strontium; il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristal-

(¹) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI, p. 254.

line dont la solubilité dans l'eau et dans l'acide azotique étendu est plus grande que celle du sulfate correspondant. Je l'ai obtenu également par voie sèche en cristaux volumineux, présentant les plus grandes analogies avec les précédents sous le rapport de la couleur, de l'éclat, de la fusibilité et de la dureté. La densité est égale à 4,20.

Le séléniate de strontiane cristallisé est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique concentré; il est attaqué très lentement par l'acide chlorhydrique.

Les cristaux dérivent d'un prisme droit à base rhombe; ils sont aplatis suivant la base et allongés dans le sens de la grande diagonale; ils ont une ressemblance frappante avec les cristaux de célestine provenant du lac Érié (New-York) et présentent comme ces derniers les faces $mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$, la base $p(001)$ et les facettes $a^2(012)$ très développées.

Les valeurs angulaires sont :

	Séléniate de strontiane		Célestine.
	mesuré.	calculé.	
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0) \dots\dots$	»	$104^{\circ}3'$	$103^{\circ}58'$
$mm(1\bar{1}0)(\bar{1}\bar{1}0) \dots\dots$	$75^{\circ}57'$	»	»
$pa^2(001)(102) \dots\dots$	$140^{\circ}27'$	»	$140^{\circ}35'$
$a^2a^2(102)(\bar{1}02) \dots\dots$	»	$100^{\circ}54'$	»
$a^2a^2(10\bar{2})(10\bar{2}) \dots\dots$	$78^{\circ}25'$	$76^{\circ}6'$	»

$$a:b:c = 0,781:1:1,290.$$

L'action des cristaux sur la lumière polarisée est très vive. On voit en lumière convergente deux axes optiques assez écartés et situés dans le plan $g^1(010)$. La bissectrice aiguë est positive et perpendiculaire à $h^1(100)$. Dispersion $\rho < \nu$.

L'angle des axes optiques $2E = 88^{\circ}$ environ à 15° .
 Dans la célestine » $= 91^{\circ}$ »

Le pléochroïsme des cristaux colorés est le suivant :

n_g	bleu
n_m	incoloré
n_p	bleu

On voit, d'après ce qui précède, que le séléniate de strontiane présente les plus grandes analogies avec la célestine.

J'ai obtenu par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
SeO ³	54,75	55,18
StO.....	44,63	44,82
	<u>99,38</u>	<u>100,00</u>

Séléniate de chaux.

Hauer⁽¹⁾ a obtenu un séléniate de chaux SeO³CaO, 2HO analogue au gypse et présentant tous les caractères de ce dernier; mais le composé sélénique correspondant à l'anhydrite n'avait pas été signalé jusqu'à présent. La méthode de cristallisation que j'ai décrite plus haut m'a permis de l'obtenir très facilement en cristaux transparents et incolores.

Le séléniate de chaux anhydre fond difficilement au chalumeau sans s'exfolier; il est peu soluble dans l'eau et dans l'acide azotique; l'acide chlorhydrique bouillant l'attaque assez facilement; il absorbe très lentement l'humidité de l'air.

Les cristaux affectent la forme de lamelles rectangulaires qu'on rapporte au premier abord à un prisme rectangulaire droit; mais, si l'on examine très attentivement ces cristaux, on constate qu'ils portent sur les arêtes latérales de petites troncatures dont les traces sur la base

(¹) *Wien. Akad. Ber.*, t. XXXIX, p. 299.

sont inégalement inclinées sur les arêtes basiques. On constate également sur la base $p(001)$ la présence d'un grand nombre de stries croisées sous un angle de $100^{\circ}5'$, et dirigées parallèlement aux troncatures. Il résulte évidemment de cet examen que les troncatures ne sont autres que les faces $mm(110)(1\bar{1}0)$ d'un prisme rhomboïdal droit, et les stries, les indices de clivages parallèles à ces faces, et que par conséquent la forme primitive du séléniate de chaux anhydre est un prisme orthorhombique de $100^{\circ}5'$.

L'examen des cristaux en lumière convergente montre qu'ils possèdent la double réfraction positive à deux axes situés dans un plan parallèle à la base $p(001)$. La bissectrice aiguë est positive et perpendiculaire à $h^1(100)$.

La plupart des caractères que je viens de citer rappellent ceux de l'anhydrite.

Cette substance présente la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
SeO ₃	68,74	69,24
CaO.....	30,15	30,76
	<u>98,89</u>	<u>100,00</u>

Séléniate de plomb.

On trouve dans la mine de Friederichsglück, près de Hildburghausen (Allemagne), une substance d'un blanc grisâtre associée au séléniure de plomb; cette substance est, d'après l'analyse de H. Rose, un séléniate de plomb, isomorphe probablement avec l'anglésite. Kersten lui a donné le nom de *Selenbleispath*. Le séléniate de plomb prend difficilement l'état cristallisé. La fusion du sel amorphe avec le sel marin ne donne que des masses cristallines.

J'ai reproduit cette espèce minérale en petits cristaux incolores en chauffant à une température voisine de 300°

le séléniate amorphe dans un bain de nitrate de potasse et de nitrate de soude. Les cristaux ainsi obtenus dérivent d'un prisme droit à base rhombe; ils sont allongés suivant la grande diagonale. La bissectrice positive n_g est perpendiculaire à $h^1(100)$. On voit par là que le séléniate de plomb est bien isomorphe avec l'anglésite.

Cette substance est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu; elle est fusible au rouge sombre. La densité est égale à 5,14. L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé.
Se O ³	35,74	36,57
Pb O.....	63,50	63,43
	99,24	100,00

L'étude qui précède montre que les séléniates alcalino-terreux et le séléniate de plomb sont chimiquement, cristallographiquement et optiquement isomorphes avec les sulfates naturels correspondants; elle montre également que la substitution de l'acide sélénique à l'acide sulfurique se fait sans troubler notablement les propriétés optiques. Enfin elle fait voir que les analogies de ces deux genres composés se poursuivent jusque dans les caractères secondaires; ainsi la couleur bleu céleste que l'on observe dans la célestine et dans quelques variétés de barytine se retrouve dans les séléniates correspondants. Cette couleur, purement accidentelle, peut être attribuée à des traces de séléniure provenant de la réduction partielle du séléniate ou à celles d'un corps étranger; malheureusement, la matière colorante existe en si petite quantité que l'on ne peut en déceler la nature par l'analyse.

CHAPITRE IV.

TELLURATES.

Historique.

Les premières recherches sur les tellurates sont dues à Berzélius. Ce savant a préparé un grand nombre de ces composés par voie humide ; ils se présentent sous la forme de poudres cristallines et contiennent, pour la plupart, quelques équivalents d'eau. Peu de chimistes se sont occupés de cette question depuis l'illustre maître.

J'ai appliqué en premier lieu la voie sèche à la cristallisation de quelques tellurates monobasiques ; mes recherches ont porté spécialement sur les composés alcalino-terreux.

Préparation.

Les tellurates alcalino-terreux peuvent être obtenus à l'état cristallisé en fondant au rouge sombre un mélange de tellurate alcalin, de chlorure métallique et de sel marin. Dans la préparation de ces corps, on ne doit pas dépasser le rouge sombre : sans cela on transforme une partie du tellurate en tellurite.

Analyse.

Les tellurates alcalino-terreux anhydres sont insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans les acides étendus. L'acide chlorhydrique les transforme à l'aide de la chaleur en tellurites avec dégagement de chlore.

On peut faire la séparation de l'acide tellurique des oxydes alcalino-terreux, en chauffant la matière finement pulvérisée dans une dissolution concentrée de carbonate de soude. L'attaque terminée, on traite la masse par l'eau

bouillante, qui dissout le tellurate alcalin, on filtre. Dans la liqueur filtrée, on verse un excès d'acide chlorhydrique et on fait bouillir pendant quelques heures; on ajoute ensuite une certaine quantité de bisulfite de soude et on fait bouillir à nouveau. Le tellure provenant de la réduction du tellurite par l'acide sulfureux est recueilli sur un filtre taré, puis séché et pesé.

Tellurate de baryte.

Le tellurate de baryte s'obtient très facilement à l'état cristallisé en fondant au rouge sombre le mélange suivant :

	Parties.
Tellurate de potasse.....	1
Chlorure de baryum.....	2
Sel marin.....	2

Il se présente sous la forme de lamelles rectangulaires très allongées. Ces lamelles agissent vivement sur la lumière polarisée; elles s'éteignent dans deux directions rectangulaires. On voit en lumière convergente deux axes optiques assez écartés.

Ce composé est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides minéraux.

J'ai trouvé par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
TeO ₃	53,12	53,33
BaO.....	46,17	46,67
	99,29	100,00

Tellurate de strontiane.

Ce corps se prépare comme le précédent; il se présente en lamelles rectangulaires d'un blanc laiteux, dérivant

d'un prisme orthorhombique. Il est insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique l'attaque facilement avec dégagement de chlore.

L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé.
TeO ³	62,23	62,85
StO.....	36,97	37,15
	99,20	100,00

Tellurate de chaux.

Le tellurate de chaux, préparé comme les deux précédents, se présente en cristaux très aplatis, incolores ou d'un blanc laiteux.

Les cristaux que j'ai obtenus ont 5^{mm} de côté; ils offrent la plus grande ressemblance avec les cristaux de séléniate de chaux et portent, comme ces derniers, de nombreuses stries; ils appartiennent au prisme orthorhombique. L'examen en lumière convergente montre qu'ils possèdent la double réfraction positive à deux axes situés dans un plan parallèle à la base $p(001)$.

Cette substance est insoluble dans l'eau; elle se dissout facilement dans les acides. La densité est de 3,54.

Les résultats de l'analyse sont :

	Trouvé.	Calculé.
TeO ³	75,27	75,86
CaO.....	23,61	24,14
	98,88	100,00

On voit, d'après ce qui précède, que les tellurates alcalino-terreux monobasiques et anhydres sont isomorphes avec les sulfates et les séléniates correspondants.

CHAPITRE V.

CONSIDÉRATIONS SUR LES DIVERS PROCÉDÉS DE CRISTALLISATION
EMPLOYÉS DANS LE COURS DE CE TRAVAIL.

Les résultats des expériences synthétiques qui précèdent montrent que les sels fondus, et en particulier les chlorures alcalins, sont de puissants agents minéralisateurs au moyen desquels on peut transformer en quelques heures des substances amorphes en produits nettement cristallisés. Les sels fondus agissent, dans la préparation des corps cristallisés, tantôt comme dissolvants, à la façon de l'eau dans la cristallisation des sels, tantôt comme agents chimiques. Mais il est assez difficile, en général, de reconnaître si la cristallisation est la conséquence d'une dissolution simple ou de réactions chimiques. Malgré cela, j'ai essayé, dans la dernière Partie de ce travail, d'analyser les causes qui ont déterminé la cristallisation des substances précédemment décrites.

I. La cristallisation du tungstate d'argent, du molybdate de fer et du molybdate de plomb a été réalisée, je le rappelle, en chauffant au rouge sombre la substance amorphe dans le tungstate de soude pour le sel d'argent, dans le molybdate de soude pour les deux derniers.

On peut supposer que la cristallisation est la conséquence d'une dissolution simple. On peut également admettre la formation et la destruction, à des températures voisines, d'un sel double.

La cristallisation des tungstates et des molybdates s'explique alors comme la cristallisation du phosphate de chaux dans les expériences de M. Ditte (¹).

II. Considérons maintenant la cristallisation des sélénates alcalino-terreux.

(¹) *Comptes rendus*, p. 575, 846 ; 1883.

Nous avons vu précédemment que l'on obtenait ces corps à l'état cristallisé en chauffant au rouge blanc les séléniates amorphes avec une petite quantité de sel marin.

La simple dissolution des séléniates alcalino-terreux dans le sel marin rend-elle suffisamment compte de la cristallisation de ces composés? Ne devrait-on pas en outre invoquer, pour expliquer cette cristallisation, une double décomposition des matières mises en présence?

A cet égard, nous pouvons nous autoriser d'une expérience instructive de Berthier (*Traité des essais par la voie sèche*, t. I, p. 500). Ce savant, en effet, réalisant la synthèse de l'anglésite par fusion au rouge vif du sulfate de plomb amorphe avec le sel marin, observa que la formation des cristaux était accompagnée d'un dégagement de vapeurs épaisses de chlorure de plomb.

Au groupement des éléments introduits dans le creuset se substitue donc un groupement inverse; les variations de la température provoquent l'alternative des groupements, et la forme cristalline du sulfate de plomb de nouvelle formation est la conséquence de la mobilité des éléments.

C'est à un même ordre de phénomènes que l'on peut rapporter la cristallisation des tungstates et des molybdates, ainsi que celle du séléniate de plomb.

En terminant, qu'il me soit permis d'adresser à M. Hautefeuille tous mes remerciements pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués pendant le cours de ce travail. Je prie M. A. Perrey, sous-directeur du laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences, de recevoir l'expression de ma sincère gratitude.

CONCLUSIONS.

I. Les tungstates monobasiques anhydres et cristallisés avaient été l'objet de plusieurs recherches synthétiques.

J'ai préparé tous les tungstates connus jusqu'ici et j'ai obtenu, en outre, ceux de cérium, d'yttrium, d'urane, de bismuth, de thallium et plusieurs tungstates doubles.

J'ai déterminé les propriétés cristallographiques et optiques de ces composés; ce qui m'a permis de les diviser en deux catégories :

1° Tungstates quadratiques;

2° Tungstates clinorhombiques.

J'ai fait connaître un procédé nouveau pour préparer les tungstates de zinc, de cadmium, de plomb et de cuivre.

II. Les molybdates naturels, à l'exception de la wulfénite et du molybdate de fer, n'avaient fait jusqu'à présent l'objet d'aucune synthèse. J'ai reproduit ces espèces minérales et j'ai étudié leurs principales propriétés.

III. Les séléniates alcalino-terreux et le séléniate de plomb n'étaient pas connus. J'ai obtenu ces corps en cristaux nets et définis. J'ai montré qu'ils sont cristallographiquement et optiquement isomorphes avec les sulfates naturels correspondants. J'ai montré également que la substitution de l'acide sélénique à l'acide sulfurique se fait sans troubler notablement les propriétés optiques.

IV. J'ai préparé à l'état cristallisé les tellurates alcalino-terreux et j'ai fait voir que ces composés sont isomorphes avec les sulfates et les séléniates correspondants.

TUNGSTATES, MOLYBDATES, SÉLÉNIATES, TELLURATES. 65

V. Enfin, dans la dernière Partie de ce travail, j'ai essayé de faire connaître les conditions générales qui ont présidé à la cristallisation des substances que je viens de décrire.

Vu et approuvé :

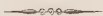
Paris, le 18 juin 1889.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 juin 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Polarisation chromatique.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 juin 1889.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 juin 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

15394

Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

15170

Quai des Grands-Augustins, 55.

1